

A3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-202299

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

B01J 31/22
C07C 2/32
C07C 11/107
C08F 4/60
C08F110/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-011493

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.01.1999

(72)Inventor : OGURI MOTOHIRO
MIMURA HIDEYUKI
OKADA HISANORI

(54) ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE
USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce 1-hexene from ethylene with high selectivity by preparing an ethylene trimerization catalyst from a chromium complex with a coordinated neutral multidentate ligand, a metal alkyl compound and a topotactic reduction product accompanied with electron transfer.

SOLUTION: The ethylene trimerization catalyst for the production of 1-hexene useful as a comonomer of linear low density polyethylene from ethylene is prepared using at least a chromium complex with a coordinated neutral multidentate ligand, a metal alkyl compound and a topotactic reduction product accompanied with electron transfer. The topotactic reduction product has been subjected to salt treatment, acid treatment or other treatments). The chromium complex is represented by the formula $ACrB_n$ A is a neutral multidentate ligand, (n) is an integer of 1-3 and B is H, halogen, amido, alkoxide or the like].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-202299

(P2000-202299A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 H 0 0 6
11/107		11/107	4 H 0 3 9
C 0 8 F 4/60		C 0 8 F 4/60	4 J 0 2 8
110/02		110/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-11493

(22) 出願日 平成11年1月20日 (1999.1.20)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 三村 英之

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂町366-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこれを用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物の少なくとも3成分からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物の少なくとも 3 成分からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項 2】電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物が、塩類処理、酸処理及び／又はルイス塩基処理をしたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項 3】中性の多座配位子が配位したクロム錯体が、下記一般式 (1)



(式中、A は中性の多座配位子である。n は 1～3 の整数であり、B は水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、カルボキシレート基もしくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシド、チオアルコキシド、カルボニル、アレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスファイト、エーテル、スルホン、スルホキシド及びスルフィドからなる群より選ばれた 1 種以上を表す) で示される錯体であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項 4】中性の多座配位子が三脚型構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項 5】中性の多座配位子が facial に配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項 6】アルキル金属化合物が、下記一般式 (2)



(式中、p は $0 < p \leq 3$ であり、q は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p + q$ は 1～3 である。M はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、R は炭素数 1～10 のアルキル基からなる群より選ばれた 1 種以上を表し、X は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた 1 種以上を表す) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項 7】請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の原料モノマーとして有用な 1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関

する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して 1-ヘキセンを得る方法において、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いることは公知である。例えば、特開平 10-7712 号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの窒素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平 10-231317 号公報には、環状ポリアミン又はヒドロトリス (ピラゾリル) ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平 10-7712 号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。また、オリゴマー中の 1-ヘキセン選択性も低く、工業的な観点から十分なものではなかった。また、特開平 10-231317 号公報に記載の方法も触媒活性は低いものであった。さらに、選択性に関しても 1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の 1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、LLDPE の原料モノマーとして有用な 1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造することができるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物の少なくとも 3 成分からなるエチレンの三量化触媒を用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に 1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物の少なくとも 3 成分からなるエチレンの三量化触媒とこれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

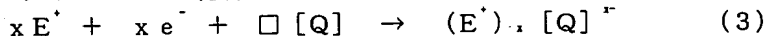
【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0008】本発明によれば、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物が用いられる。

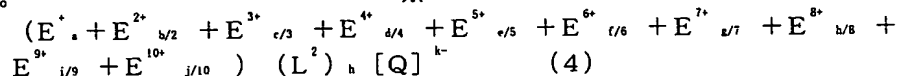
【0009】本発明における電子移動を伴うトポタクティックな還元反応とは、R. Schollhorn が、

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 983-1003 (1980) で定義しているように、ホスト化合物が電子を得て還元され、電荷のバランスを取るためにゲストカチオンがホスト化合物中の空の*



[式中、[Q] はホスト化合物であり、□は [Q] 中の空の格子サイトであり、 e^- は電子であり、 x は還元量であり、 E^+ は1価のゲストカチオンである] により例示することができる。

※



[式中、[Q] はホスト化合物であり、 k は還元量である。また E はゲストカチオンであり、 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j=k$ である。さらに L^2 はルイス塩基であり、 h はルイス塩基量である] で表される化合物を例示することができる。

【0011】ここで、[Q] としては、3次元構造を有するホスト化合物、2次元構造を有するホスト化合物、1次元構造を有するホスト化合物及び分子性固体であるホスト化合物を例示することができる。

【0012】3次元構造を有するホスト化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、八硫化六モリブデン、八セレン化六モリブデン、四硫化三モリブデン、四硫化三チタン、八セレン化六チタン、四硫化三ニオブ、八硫化六バナジウム、八硫化五バナジウム、五酸化二バナジウム、三酸化タングステン、二酸化チタン、二酸化バナジウム、二酸化クロム、二酸化マンガン、二酸化タングステン、二酸化ルテニウム、二酸化オスミウム、二酸化イリジウムを例示することができる。

【0013】2次元構造を有するホスト化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、二硫化チタン、二硫化ジルコニウム、二硫化ハフニウム、二硫化バナジウム、二硫化ニオブ、二硫化タンタル、二硫化クロム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、二硫化レニウム、二硫化白金、二硫化スズ、二硫化鉛、二セレン化チタン、二セレン化ジルコニウム、二セレン化ハフニウム、二セレン化バナジウム、二セレン化ニオブ、二セレン化タンタル、二セレン化クロム、二セレン化モリブデン、二セレン化タングステン、二セレン化レニウム、二セレン化白金、二セレン化スズ、二セレン化鉛、ニテル化チタン、ニテル化ジルコニウム、ニテル化ハフニウム、ニテル化バナジウム、ニテル化ニオブ、ニテル化タンタル、ニテル化クロム、ニテル化モリブデン、ニテル化タングステン、ニテル化レニウム、ニテル化白金、ニテル化スズ、ニテル化鉛、三硫化リンマグネシウム、三硫化リンカルシウム、三硫化リンバナジウム、三硫化リンマンガン、三硫化リン鉄、三硫化リンコバルト、三硫化リンニッケル、三硫化リンパラジウム、三硫化リン亜鉛、三硫化リンカドミウム、三硫化リン水銀、三硫化リンスズ、三セレン化リ

* 格子サイトに取り込まれる反応であり、しかも、反応前後でホスト化合物の構造及び組成が何ら変化しない反応である。この反応は、一般式 (3)

※【0010】本発明における電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物は、上記の電子移動を伴うトポタクティックな還元反応の生成物であり、一般式 (4)

ンマグネシウム、三セレン化リンカルシウム、三セレン化リンバナジウム、三セレン化リンマンガン、三セレン化リン鉄、三セレン化リンコバルト、三セレン化リンニッケル、三セレン化リンパラジウム、三セレン化リン亜鉛、三セレン化リンカドミウム、三セレン化リン水銀、三セレン化リンスズ、四硫化リンクロム、タンタルスルフィドカーバイド、三酸化モリブデン、五十二酸化十八モリブデン、五酸化バナジウムゲル、オキシ塩化鉄、オキシ塩化チタン、オキシ塩化バナジウム、オキシ塩化クロム、オキシ塩化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、 α -窒化塩化ジルコニウム、 β -窒化塩化ジルコニウム、 α -窒化臭化ジルコニウム、 β -窒化臭化ジルコニウム、窒化ヨウ化ジルコニウム、窒化塩化チタン、窒化臭化チタン、窒化ヨウ化チタン、グラファイト、ポリアセンを例示することができる。

【0014】1次元構造を有するホスト化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、三硫化チタン、三セレン化ニオブ、二硫化鉄カリウム、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(トリフェニレン)、ポリアズレン、ポリフルオレン、ポリナフタレン、ポリアントラセン、ポリフラン、ポリカルバゾール、テトラチオフルバレン置換ポリスチレン、フェロセン置換ポリエチレン、カルバゾール置換ポリエチレン、ポリオキシフェナジンを例示することができる。

【0015】分子性固体であるホスト化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、テトラシアノキノジメタン、テトラチオフルバレンを例示することができる。

【0016】さらに、[Q] としては、上記ホスト化合物を複数混合して用いることもできる。

【0017】 k は特に限定はないが、高い触媒活性でエチレンの三量化を行うことを目的に、好ましくは $0 < k \leq 3$ の範囲を用いることができる。さらに好ましくは $0 < k \leq 2$ の範囲を用いることができる。

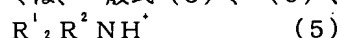
【0018】以下においては、上記一般式 (4) の E^+ から E^{10+} を簡便のため総称して E^n と表記する。ここで、 n は1~10の整数である。

【0019】一般式 (4) の L^2 としては、 E^n に配位

するルイス塩基を用いることができる。ルイス塩基は、特に限定されるものではないが、例えば、水、アミン化合物、窒素を含む複素環化合物、エチルエーテルもしくはn-ブチルエーテル等のエーテル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミドもしくはN-メチルアセトアミド等のアミド類、メチルアルコールもしくはエチルアルコール等のアルコール類、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールもしくは2, 3-ブタンジオール等のジオール類、グリセリン、ポリ(エチレングリコール)、ジグリム、1, 2-ジメトキシエタン、リン酸トリメチル、ヘキサメチルホスホルアミド、トリ-n-ブチルリンオキサイド、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド又は炭酸プロピレンを例示することができるが、これら2種以上を混合して用いることもできる。

【0020】hは $0 \leq h \leq 10$ の範囲を用いることができる。

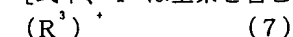
【0021】上記一般式(4)の E^n としては、周期表1~14族の原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を含むカチオンを用いることができる。高い触媒活性でエチレンの三量化を行うことを目的に、好ましくは、一般式(5)、(6)、(7)又は(8)。



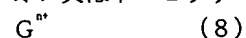
【式中、 $R^1, R^2 N$ はアミン化合物であり、 R^1 は各々独立して水素原子又は炭素数1~30の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は水素原子、炭素数1~30の脂肪族炭化水素基又は炭素数1~50の芳香族炭化水素基である】



【式中、 T^1 は窒素を含む複素環化合物である】



【式中、 $(R^3)^+$ は炭素数1~50のカルボニウムカチオン又はトロピリウムカチオンである】



【式中、Gは周期表1~14族の原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子、又はシクロペンタジエニル基が置換した金属原子であり、 G^n はn価のカチオンである】で表されるカチオンが用いられる。これらのカチオンは、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を用いることも可能である。

【0022】 $R^1, R^2 N$ で表されるアミン化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、アリルアミン、シクロペンチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジアリルアミン、トリメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリアリルアミン、ヘキシルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、n-ヘプチルアミン、1, 5-ジメチルヘキシルアミン、1-メチルヘプチルアミン、n-オクチル

アミン、t-オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロヘキサンメチルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、シクロドデシルアミン、2-(1-シクロヘキセニル)エチルアミン、グラニルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-イソプロピルシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミン、N-アリルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N-ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルオクタデシルアミン、N, N-ジオクタデシルメチルアミン、N, N-ジオレイルメチルアミン、トリヘキシルアミン、トリイソオクチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソデシルアミン、トリドデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-アリルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチル-o-トルイジン、N-メチル-m-トルイジン、N-メチル-p-トルイジン、N-エチル-o-トルイジン、N-エチル-m-トルイジン、N-エチル-p-トルイジン、N-アリル-o-トルイジン、N-アリル-m-トルイジン、N-アリル-p-トルイジン、N-プロピル-o-トルイジン、N-プロピル-m-トルイジン、N-プロピル-p-トルイジン、2, 3-ジメチルアニリン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、2-イソプロピルアニリン、4-イソプロピルアニリン、2-t-ブチルアニリン、4-n-ブチルアニリン、4-s-ブチルアニリン、4-t-ブチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、1-アミノフルオレン、2-アミノフルオレ

ン、3-アミノフルオレン、4-アミノフルオレン、5-アミノインデン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、N, 2, 3-トリメチルアニリン、N, 2, 4-トリメチルアニリン、N, 2, 5-トリメチルアニリン、N, 2, 6-トリメチルアニリン、N, 3, 4-トリメチルアニリン、N, 3, 5-トリメチルアニリン、N-メチル-2-エチルアニリン、N-メチル-3-エチルアニリン、N-メチル-4-エチルアニリン、N-メチル-6-エチル-*o*-トルイジン、N-メチル-2-イソプロピルアニリン、N-メチル-4-イソプロピルアニリン、N-メチル-2-*t*-ブチルアニリン、N-メチル-4-*n*-ブチルアニリン、N-メチル-4-*s*-ブチルアニリン、N-メチル-4-*t*-ブチルアニリン、N-メチル-2, 6-ジエチルアニリン、N-メチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン、N-メチル-*p*-アニシジン、N-エチル-2, 3-アニシジン、N, N-ジメチル-*o*-トルイジン、N, N-ジメチル-*m*-トルイジン、N, N-ジメチル-*p*-トルイジン、N, N, 2, 3-テトラメチルアニリン、N, N, 2, 4-テトラメチルアニリン、N, N, 2, 5-テトラメチルアニリン、N, N, 2, 6-テトラメチルアニリン、N, N, 3, 4-テトラメチルアニリン、N, N, 3, 5-テトラメチルアニリン、N, N-ジメチル-2-エチルアニリン、N, N-ジメチル-3-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-6-エチル-*o*-トルイジン、N, N-ジメチル-2-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-2-*t*-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-4-*n*-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-4-*s*-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-4-*t*-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-2, 6-ジエチルアニリン、N, N-ジメチル-2-イソプロピル-6-メチルアニリン、N, N-ジメチル-2-クロロアニリン、N, N-ジメチル-3-クロロアニリン、N, N-ジメチル-4-クロロアニリン、N, N-ジメチル-2-ブロモアニリン、N, N-ジメチル-3-ブロモアニリン、N, N-ジメチル-4-ブロモアニリン、N, N-ジメチル-*o*-アニシジン、N, N-ジメチル-*m*-アニシジン、N, N-ジメチル-*p*-アニシジン、N, N-ジメチル-*o*-フェネチジン、N, N-ジメチル-*m*-フェネチジン、N, N-ジメチル-*p*-フェネチジン、N, N-ジメチル-1-アミノナフタレン、N, N-ジメチル-2-アミノナフタレン、N, N-ジメチル-1-アミノフルオレン、N, N-ジメチル-2-アミノフルオレン、N, N-ジメチル-3-アミノフルオレン、N, N-ジメチル-4-アミノフルオレン、N, N-ジメチル-5-アミノインデン、N, N-ジメチル-

* チル-2-アミノビフェニル、N, N-ジメチル-4-アミノビフェニル、N, N-ジメチル-*p*-トリメチルシリルアニリン等の芳香族アミン類を例示することができる。

【0023】T¹で表される窒素を含む複素環化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピロリン、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピコリン、コリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、インドリン、イソインドリン、2, 5-ジメチルピロリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、3, 3-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-メチルピロリジン、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、1-ブチルピロリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンを例示することができる。

【0024】一般式(7)で表されるカチオンは、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルメチルカチオン、トロピリウムカチオンを例示することができる。

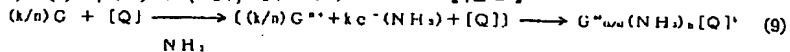
【0025】一般式(8)で表されるカチオンは、特に限定されるものではないが、例えば、水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ニッケル原子、銅原子、銀原子、亜鉛原子、アルミニウム原子、スズ原子のカチオンを例示することができる。また、シクロペンタジエニル基が置換した金属原子は、特に限定されるものではないが、例えば、フェロセニウム、デカメチルフェロセニウム等を例示することができる。

【0026】本発明における電子移動を伴うトポクテイクな還元反応生成物の具体的な調製方法としては特に限定がないが、(a) ゲストカチオンになる原子の液体アンモニア溶液にホスト化合物を浸す方法〔式

(9)〕、

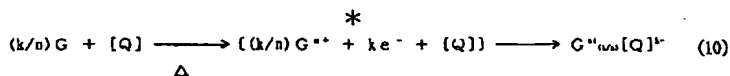
【0027】

【化1】

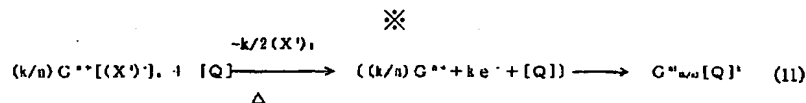


NH₃

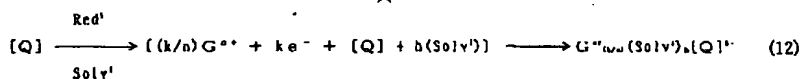
【0028】(b) ゲストカチオンになる原子とホスト化合物を100～1500℃で反応させる方法【式(10)】、



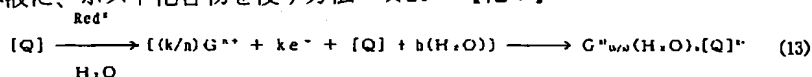
【0030】(c) ゲストカチオンのハロゲン化物とホスト化合物を100～1500℃で反応させる方法【式(11)】、



【0032】【式中、X' はハロゲン原子である】
(d) 還元試薬の非水溶媒溶液に、ホスト化合物を浸す方法【式(12)】、

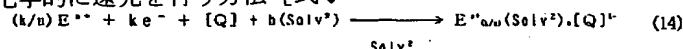


【0034】【式中、Red¹はGⁿ⁺を含む還元試薬であり、Solv¹は非水溶媒である】
(e) 還元試薬の水溶液に、ホスト化合物を浸す方法



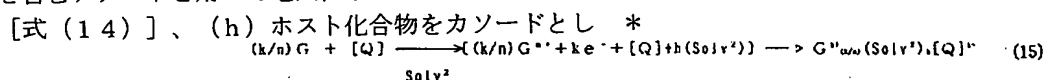
【0036】【式中、Red²はGⁿ⁺を含む還元試薬である】

(f) ホスト化合物をカソードとして、ゲストカチオンを含む電解質溶液中で電気化学的に還元を行う方法【式(14)】、

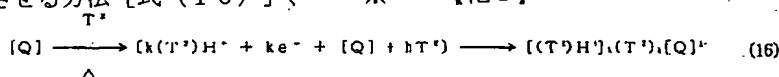


【0038】【式中、Solv²は水又は非水溶媒である】
30* て、ゲストカチオンになる原子を含むアノードを用いて電気化学的に還元を行う方法【式(15)】、

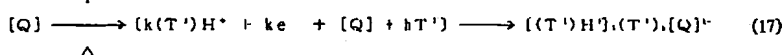
(g) ホスト化合物をカソードとして、ゲストカチオンを含むアノードを用いて電気化学的に還元を行う方法【式(14)】、



【0040】(i) アミン化合物とホスト化合物を100～1500℃で反応させる方法【式(16)】、



【0042】【式中、T¹はアミン化合物である】
(j) 窒素を含む複素環化合物とホスト化合物を100～1500℃で反応させる方法【式(17)】、



【0044】を例示することができる。

【0045】方法(d)、(f)、(g)及び(h)における非水溶媒は、特に限定されるものではないが、例

えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタンもしくはシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエンもし

くはキシレン等の芳香族炭化水素類、エチルエーテルもしくはn-ブチルエーテル等のエーテル類、塩化メチレンもしくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミドもしくはN-メチルアセトアミド等のアミド類、メチルアルコールもしくはエチルアルコール等のアルコール類、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールもしくは2, 3-ブタンジオール等のジオール類、グリセリン、ポリ(エチレングリコール)、ジグリム、1, 2-ジメトキシエタン、リン酸トリメチル、ヘキサメチルホスホリアミド、トリ-n-ブチルリンオキサイド、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド又は炭酸プロピレンを例示することができる。

【0046】方法(c)に関しては、ゲストカチオンのハロゲン化物として、特に限定されるものではないが、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウムを例示することができる。

【0047】方法(d)に関しては、還元試薬として、特に限定されるものではないが、例えば、n-ブチルリチウム、ナフタレンリチウム、ナフタレンナトリウム、ベンゾフェノンリチウム、ベンゾフェノンナトリウム、ヨウ化リチウムを例示することができ、0.001~10mol/lの濃度で、ホスト化合物1molに対して0.001~10mol用いることができる。反応温度は特に限定はないが、-100~100℃を用いることができ、反応時間に関しても特に限定はないが、1分~60日を用いることができる。

【0048】方法(e)に関しては、還元試薬は特に限定されるものではないが、例えば、亜二チオン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、硫化ナトリウムを例示することができ、0.001~10mol/lの濃度で、ホスト化合物1molに対して0.001~10mol用いることができる。反応温度は特に限定はないが、0~100℃を用いることができ、反応時間に関しても特に限定はないが、1分~60日を用いることができる。

【0049】方法(f)に関しては、電解質は特に限定されるものではないが、例えば、ゲストカチオンの塩酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、過塩素酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、クエン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩及びヘキサフルオロリン酸塩を例示することができ、0.001~10mol/lの濃度で用いることができる。

【0050】方法(g)に関しては、アノードは特に限定されるものではないが、例えば、グラファイトのアルカリ金属塩を例示することができる。

【0051】方法(h)に関しては、アノードは特に限定

されるものではないが、例えば、リチウムを例示することができる。

【0052】方法(i)に関して、アミン化合物は特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、前記 R^1, R^2 Nで表されるアミン化合物を例示することができる。

【0053】さらに、本発明における電子移動を伴うトポタクティクな還元反応生成物は、必要に応じて塩類処理、酸処理及び/又はルイス塩基処理して用いることもできる。

【0054】塩類処理に用いられる塩類は、周期表1~14族の原子からなる群より選ばれる少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸又は有機酸の陰イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物であり、好ましくは、一般式(5)、(6)、(7)又は(8)で表される陽イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の陽イオンと、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、リン酸、硫酸、硝酸、炭酸、過塩素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アセチルアセトン、テトラフルオロホウ酸及びヘキサフルオロリン酸の陰イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。

【0055】一般式(5)で表される陽イオンと、塩素原子の陰イオンとからなる塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記 R^1, R^2 Nで表されるアミン化合物の塩酸塩を例示することができる。

【0056】一般式(6)で表される陽イオンと、塩素原子の陰イオンとからなる塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記 T^1 で表される窒素を含む複素環化合物の塩酸塩を例示することができる。

【0057】一般式(7)で表される陽イオンと、ハロゲン原子の陰イオンとからなる塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トロピリウムを例示することができる。

【0058】一般式(8)で表される陽イオンを含む塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム、塩化ニオブ、塩化タンタル、塩化クロム、塩化鉄、塩化ニッケル、塩化銅、塩化銀、臭化銀、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、シュウ酸ア

ルミニウム、塩化スズ、フェロセニウム硫酸塩を例示することができる。

【0059】酸処理に用いられる酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、炭酸、過塩素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸を例示することができるが、2種以上混合して用いることもできる。

【0060】ルイス塩基処理に用いられるルイス塩基としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、 NH_3 、前記 R^1 、 R^2 Nで表されるアミン化合物、前記 T^1 で表される窒素を含む複素環化合物、エチルエーテルもしくは n -ブチルエーテル等のエーテル類、ホルムアミド、 N -メチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルホルムアミドもしくは N -メチルアセトアミド等のアミド類、メチルアルコールもしくはエチルアルコール等のアルコール類、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールもしくは2, 3-ブタンジオール等のジオール類、グリセリン、ポリ(エチレングリコール)、ジグリム、1, 2-ジメトキシエタン、リン酸トリメチル、ヘキサメチルホスホルアミド、トリ- n -ブチルリンオキサイド、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド又は炭酸プロピレンを例示することができるが、2種以上混合して用いることもできる。

【0061】塩類処理、酸処理及び／又はルイス塩基処理の方法としては、塩類、酸及び／又はルイス塩基に、又は塩類、酸及び／又はルイス塩基を溶解させた溶液に、方法(a)～(j)の還元反応で得られた生成物からなる群より選ばれる少なくとも1種の還元反応生成物を浸す方法を例示することができる。

【0062】塩類処理と酸処理とルイス塩基処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、塩類処理を行った後、ルイス塩基処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、酸処理を行った後、ルイス塩基処理を行う方法、ルイス塩基処理を行った後、塩類処理を行う方法、ルイス塩基処理を行った後、酸処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理とルイス塩基処理を同時に行う方法、酸処理とルイス塩基処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後、酸処理とルイス塩基処理を同時に行う方法、酸処理を行った後、塩類処理とルイス塩基処理を同時に行う方法、ルイス塩基処理を行った後、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行った後、ルイス塩基処理を行う方法、塩類処理とルイス塩基処理を同時に行った後、酸処理を行う方法、酸処理とルイス塩基処理を同時に行った後、塩類処理を行う方法、及び塩類処理と酸処理とルイス塩基処理を同時に行う方法を用いることができる。

【0063】塩類、酸及びルイス塩基による処理条件は特に限定はないが、塩類、酸及びルイス塩基は、0. 0

0. 1～10 mol/lの濃度で、還元反応生成物中のゲストカチオン1 molに対して0. 001～1000 mol、処理温度は-100～150℃、処理時間は1分～60日の条件を選択することが好ましい。また、これらの処理は、必要に応じて繰り返して行ってもよい。

【0064】塩類処理、酸処理及び／又はルイス塩基処理に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタンもしくはシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエンもしくはキシレン等の芳香族炭化水素類、メチルアルコールもしくはエチルアルコール等のアルコール類、エチルエーテルもしくは n -ブチルエーテル等のエーテル類、塩化メチレンもしくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、水炭酸プロピレン又はアンモニア水を例示することができるが、これらの溶媒は複数混合して用いることもできる。

【0065】本発明において電子移動を伴うトポクティブな還元反応生成物の使用量は、特に制限されるものではないが、後記のクロム錯体1 molに対して0. 01～10000 kgであり、好ましくは0. 1～10000 kg、より好ましくは1～5000 kgである。

【0066】本発明において、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、中性の多座配位子が配位したクロム錯体が用いられる。中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、下記一般式(1)

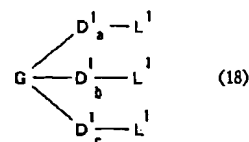


(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1～3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、カルボキシレート基もしくはジケトナート基、ハロゲン原子、アミド、イミド、アルコキシド、チオアルコキシド、カルボニル、アレーン、アルケン、アルキン、アミン、イミン、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスファイト、エーテル、スルホン、スルホキシド及びスルフィドからなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される錯体が好適なものとして挙げられる。

【0067】ここで、クロム錯体に配位させる中性の多座配位子として用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(18)

【0068】

【化10】

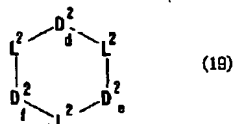


【0069】(式中、a, b, cはそれぞれ独立した0～6の整数である。D¹はそれぞれ独立して置換基を有

していてもよい2価の炭化水素基、 L^1 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基又は複素環式化合物を表す。また、Gは炭化水素、ケイ素、窒素又はリンを表す)で示される三脚型構造を有する多座配位子、下記一般式(19)

【0070】

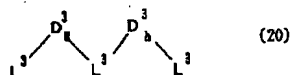
【化11】



【0071】(式中、d, e, fはそれぞれ独立した1~6の整数である。 D^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、 L^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基を表す)で示される環状型構造を有する多座配位子及び下記一般式(20)

【0072】

【化12】



【0073】(式中、g, hはそれぞれ独立した0~6の整数である。 D^3 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、 L^3 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいヘテロ元素基又は複素環式化合物を表す)で示されるブリッジ型構造を有する多座配位子等が挙げられる。

【0074】上記一般式(18)、(19)及び(20)において、 D^1 、 D^2 及び D^3 は、特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0075】一般式(18)、(19)及び(20)において、 L^1 、 L^2 及び L^3 で示されるヘテロ元素基は、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基

等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0076】また、一般式(18)及び(20)において、 L^1 及び L^3 で示される複素環式化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等が挙げられる。これらのヘテロ元素基及び複素環式化合物の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0077】上記一般式(18)におけるGとしては、特に限定されるものではないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヒドロキシメタン、メチルシラン、フェニルシラン、アミン、アミノキシド、ホスフィン、ホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0078】上記一般式(18)で示される三脚型構造を有する多座配位子として通常用いられるものは、特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタン、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素多座配位子類、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(フェニルチオメチル)エタン、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ多座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス

(2-ピリジル) ヒドロキシメタン、トリス (1-イミダゾリル) メタン等の含窒素多座配位子類、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン等の含リン多座配位子類が挙げられる。

【0079】また、環状型構造を有する多座配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*t*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*n*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリベンジル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*i*-プロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*t*-ブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリフェニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の含窒素多座配位子類、1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、1, 4, 7-トリチアシクロノナン、1, 4, 7, 10-テトラチアシクロドデカン、1, 5, 9, 13-テトラチアヘキサデカン等の含イオウ多座配位子類、1, 3, 5-トリオキサシクロヘキサン、1, 4, 7-トリオキサシクロノナン、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0080】ブリッジ型構造を有する多座配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビス (ジメチルホスフィノエチル) メチルホスフィン、ビス (ジフェニルホスフィノエチル) フェニルホスフィン等の含リン多座配位子類、ジエチレントリアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) メチルアミン、ビス (ジエチルアミノエチル) エチルアミン、ビス (フェニルアミノエチル) アミン、 α , α' , α'' -トリピリジン、2, 6-ビス (2-フェニル-2-アザエテニル) ピリジン、ビス [3- (2-ピリジルエチルイミノ) -2-ブタノンオキシム] 等の含窒素多座配位子類、ジエチレングリコールメチルエーテル、ビス (メトキシエチル) エーテル、ビス (エトキシエチル) エーテル、ビス (ブトキシエチル) エーテル、(*t*-ブトキシエチル) (メトキシ

エチル) エーテル等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0081】また、上記一般式 (1) のBにおいて、炭素数1~10の炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基又はフェニル基等が挙げられる。炭素数1~10のカルボキシレート基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセテート基、ナフテネート基又は2-エチルヘキサノエート基等が挙げられる。炭素数1~10のジケトナート基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス (トリメチルシリル) アミド基、ジフェニルアミド基、*N*-メチルアニリド又はアニリド基等が挙げられる。イミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミド等が挙げられる。アルコキシド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、プロポキシド基、ブトキシド基又はフェノキシド基等が挙げられる。チオアルコキシド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、チオメトキシド基、チオエトキシド基、チオプロポキシド基、チオブトキシド基又はチオフェノキシド基等が挙げられる。アレーンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン又はナフタレン等が挙げられる。アルケンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン又はデセン等が挙げられる。アルキンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレン又はジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミン又はトリブチルアミン等が挙げられる。イミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミン又はメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。ニトリルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリル又はベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、*t*-ブチルイソニトリル又はフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン又はトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、特に限定されるものではないが、例え

ば、トリブチルホスフィンオキシド又はトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスファイトとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイト又はトリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホン又はジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシド又はジブチルスルホキシド等が挙げられる。スルフィドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィド又はブチルスルフィド等が挙げられる。

【0082】上記一般式(1)で示される中性の多座配位子が配位したクロム錯体の具体的な例としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス(ジメチルアミド)クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタン-トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリエトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリチオプトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルリルメタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(5-メチル-2-フリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリフルリルアミンクロムトリカルボニル(0)、トリフルリルホスフィンクロムトリカルボニル(0)、トリフルリルホスフィンオキシドクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(チエニル)メタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、

トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トリス(ジエチルアミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トリス(ベンゾフェノンイミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリエトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリチオプトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トルエンクロム(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(エチレン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(フェニルアセチレン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルアニリン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ベンゾフェノンイミン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(アセトニトリル)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(t-ブチルイソニトリル)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリブチルホスフィン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリブチルホスフィンオキシド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリフェニルホスファイト)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(テトラヒドロフラン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルスルホン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルスルホキシド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジブチルスルフィド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)アミンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)ホスフィンクロムトリカルボニル(0)、

トリス (2-ピリジル) ホスフィンオキシドクロムトリカルボニル (0)、トリス (1-イミダゾリル) メタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンクロムトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンクロムトリカルボニル (0)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンクロムトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン-トリス (ジイソプロピルアミド) クロム (I I I) 等の三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0083】また、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリクロライド (I I I)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムジクロライド (I I I)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロム (I I I)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロム (I I I)、1, 3, 5-トリ-*t*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリ-*t*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリクロライド (I I I)、1, 3, 5-トリ-*t*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサ-トリス (ジイソプロピルアミド) クロム (I I I)、1, 3, 5-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンクロムトリクロライド (I I I)、1, 4, 7-トリ-*t*-ブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリチアシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 4, 7-トリチアシクロノナンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリオキサシクロヘキサクロムトリカルボニル (0)、1, 4, 7-トリオキサシクロノナンクロムトリカルボニル (0) 等の環状型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0084】さらに、ビス (ジメチルホスフィノエチル) メチルホスフィンクロムトリクロライド (I I I)、ビス (ジフェニルホスフィノエチル) フェニルホ

スフィンクロムトリカルボニル (0)、ビス (ジフェニルホスフィノエチル) フェニルホスフィンクロムトリクロライド (I I I)、ジエチレントリアミンクロムトリカルボニル (0)、ビス (ジメチルアミノエチル) メチルアミンクロムトリクロライド (I I I)、 α , α' , α'' -トリピリジンクロムトリクロライド (I I I)、2, 6-ビス (2-フェニル-2-アザエチル) ピリジンクロムトリクロライド (I I I)、ビス [3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-プタノンオキシム] クロムトリクロライド (I I I)、ビス (メトキシエチル) エーテルクロムトリクロライド (I I I)、ビス (エトキシエチル) エーテルクロムトリクロライド (I I I) 等のブリッジ型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0085】これらのうち、1-ヘキセン選択性や触媒活性の面から、一般式 (1) の中性の多座配位子としては三脚型構造を有する多座配位子が好ましく用いられる。また、Bとしてはカルボニル、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、アミド及びチオアルコキシドが好ましく用いられる。より好ましくは三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロムのカルボニル錯体、ハロゲン錯体及びアミド錯体が用いられる。さらに好ましくは、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンクロムトリカルボニル (0)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンクロムトリス (ジイソプロピル) アミド (I I I)、1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) エタンクロムトリカルボニル (0) 等が用いられる。

【0086】本発明において、上記の中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は、特に限定されるものではないが、例えば、中性の多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法 [例えば、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) 及び Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1877 (1994) 等] により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、クロムヘキサカルボニル (0)、ペンタカルボニル (トリフェニルホスフィン) クロム (0)、テトラカルボニルビス (エチレン) クロム (0)、トリカルボニル (ベンゼン) クロム (0)、トリカルボニル (トルエン) クロム (0)、トリカルボニル (トリメチルベンゼン) クロム (0)、トリカルボニル (ヘキサメチルベンゼン) クロム (0)、トリカルボニル (ナフタレン) クロム (0)、トリカルボニル (シクロヘプタトリエン) クロム (0)、トリカルボニルトリス (アセトニトリル) クロム (0)、トリカルボニルトリス (トリフェニルホスファイト) クロム (0)、(エチレン) ジカルボニル (トリメチルベンゼン) クロム (0)、シクロヘキシルイソ

ニトリルジカルボニル (トリメチルベンゼン) クロム (0)、トリブチルホスフィンジカルボニル (トリメチルベンゼン) クロム (0)、トリカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム (I) ダイマー、ヒドリドトリカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム (II) 等のクロムカルボニル化合物類、塩化クロム (III)、塩化クロム (II)、臭化クロム (III)、臭化クロム (II)、ヨウ化クロム (III)、ヨウ化クロム (II)、フッ化クロム (III)、フッ化クロム (II)、トリス (テトラヒドロフラン) クロムクロライド (III)、トリス (1, 4-ジオキサン) クロムクロライド (III)、トリス (ジエチルエーテル) クロムクロライド (III)、トリス (ピリジン) クロムクロライド (III)、トリス (アセトニトリル) クロムクロライド (III) 等のクロムハロゲン化合物類、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリス (ジイソプロピルアミド) (III)、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリス (ジエチルアミド) (III) 等のクロムアミド類、クロム (IV) π -ブトキシド等のクロムアルコキシド類、クロム (III) アセチルアセトナート等のクロムジケトナート類、クロム (III) 2-エチルヘキサノエート、クロム (III) アセテート、クロム (III) ナフテネート等のクロムカルボン酸塩類が挙げられる。

【0087】中性の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては、特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

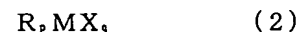
【0088】また、錯体形成反応は、0℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20～200℃である。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0089】中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ過により反応溶媒から分離できる。さらに必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥して、エチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。尚、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷

却処理等により沈殿させることができる。

【0090】本発明においては、中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体は、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁 (裳華房)】。即ち、配位子が3つ配位した6配位八面体型錯体において、3つの配位子はすべてシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0091】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ であり、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0092】上記一般式(2)において、炭素数1～10のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0093】なお、上記一般式(2)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1.5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0094】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーn-ヘ

キシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0095】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0096】アルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは3～3000当量、より好ましくは5～2000当量である。

【0097】本発明の中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物からなるエチレンの三量化触媒は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0098】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1あたり0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用する。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて

濃縮や希釈しても差し支えない。

【0099】また、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を接触させる際の温度は-100～250℃、好ましくは0～200℃である。接触時間は特に制限されず、1分～24時間、好ましくは2分～12時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0100】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であるエチレンの存在下に、クロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、又はクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。

【0101】具体的には、前者の場合は、(1)クロム錯体、アルキル金属化合物、電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体、電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物及びエチレンを導入する、(3)クロム錯体、電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を含む懸濁液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を含む懸濁液にクロム錯体及びエチレンを導入する、(5)クロム錯体を含む溶液にアルキル金属化合物、電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物及びエチレンを導入する、という方法により三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1)クロム錯体及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を含む懸濁液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を含む懸濁液にクロム錯体を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム錯体及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物を導入する、(4)クロム錯体を含む溶液に電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製し、エチレンと接触させて三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0102】本発明においては、必要に応じて、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物

からなる触媒に光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0103】本発明において使用される光は、特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2~2000nmの光が好ましく、より好ましくは200~700nmの光が用いられる。また、光の照度は特に制限されない。

【0104】光の光源としては太陽光又は人工光源のいずれを用いてもよいが、太陽光は照度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては、特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホローカソードランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、タリウムランプ、水銀-タリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0105】光の照射時期は、特に制限されるものではないが、前記のクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物からなる触媒に照射してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0106】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100~250℃であるが、好ましくは0~200℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01~3000kg/cm²であり、好ましくは0.1~300kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒~6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0107】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は、公知の脱灰処理方法、例えば、水又はアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の

際の残渣として分離除去される。

【0108】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0109】参考例1

シュレンク管で、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン 238mg、クロムヘキサカルボニル 176mg、メシチレン40ml及びトルエン10mlを混合し、窒素雰囲気下で1時間攪拌しながら加熱還流した。析出した結晶をろ過し、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0) (以下、錯体Aと称する)を得た。この錯体AのIR分析を行った結果、CO吸収に基づく2本のピークが1896cm⁻¹と1759cm⁻¹に認められ、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンがクロムにfacialで配位していることを示した。

【0110】参考例2

二硫化モリブデン7.0g(44mmol)にn-ヘキサン100mlを添加した後、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.54M)57ml(88mmol)を滴下した。この懸濁液を室温で3日間攪拌し、上清液を除去した後、n-ヘキサンで洗浄した。その後、室温、10⁻³Torrで乾燥し、次いで75~85℃、10⁻³Torrで乾燥して黒色固体を得た。得られた生成物を元素分析した結果、組成は(Li⁺)_{1.20}[MoS₂]_{1.20}であった。

【0111】上記還元反応生成物7.0gに25%アンモニア水130mlを添加した。この懸濁液を-30℃で30分間攪拌し、上清液を除去した後、水で洗浄した。

【0112】ジメチルアニリン塩酸塩7.1g(45mmol)を500mlの水に溶解し、この水溶液に上記ルイス塩基処理生成物7.0gを添加した。この懸濁液を室温で24時間攪拌し、上清液を除去した後、水及びエタノールで洗浄した。その後、室温、10⁻³Torrで24時間乾燥し、黒色固体(以下、化合物-1と称する)を得た。得られた化合物-1を元素分析した結果、組成は[Ph(Me)₂NH⁺]_{0.12}[MoS₂]_{0.12}であった。

【0113】実施例1

シュレンク管に、化合物-1を0.20g、0.154mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.1ml及び乾燥したトルエン40mlを入れ、混合攪拌し、懸濁液を得た(以下、懸濁液Cと称する)。

【0114】温度計及び攪拌装置を備えた内容積150

ml のガラス製耐圧反応容器に、参考例 1 で合成した錯体 A を 6.9 mg、0.154 mol/l のトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液 2.1 ml と乾燥したトルエン 40 ml を入れ、混合攪拌した。ウシオ電気製超高压水銀ランプ (500 W) を用い、外部から光を 30 分間照射した後、上記懸濁液 C を混合した。

【0115】反応容器を 80℃ に加熱し、攪拌速度を 1400 rpm に調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を 5 kg/cm² となるようにエチレングスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 30 分反応を行なった。30 分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0116】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥 (1 Torr、100℃) して、その重量を*

*測定した。さらに、この乾燥固体を電気炉で 700℃ で焼成して、その強熱残分を測定し、乾燥固体から強熱残分を減じた重量をポリマー重量とした。結果を表 1 に示す。

【0117】実施例 2

化合物-1 を 0.40 g 用いたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を行なった。結果を表 1 に示す。

【0118】比較例 1

化合物-1 を用いなかったこと以外、実施例 1 と同様にして反応を行なった。結果を表 1 に示す。

【0119】比較例 2

錯体 A の代わりに (1, 3, 5-トリメチルベンゼン)クロムトリカルボニル (0) (以下、錯体 B と称する) を 4.1 mg 用いたこと以外、実施例 1 と同様にして反応を行なった。結果を表 1 に示す。触媒活性は低く、またポリエチレンの副生が増加した。

【0120】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
触媒				
Cr 錯体	錯体 A	錯体 A	錯体 A	錯体 B
μmol	16.0	16.0	16.0	16.0
アルキル金属化合物	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al
μmol	640	640	240	640
電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物 mg	化合物-1 200	化合物-1 400	—	化合物-1 200
溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
反応条件				
反応温度 ℃	80	80	80	80
反応圧力 kg/cm ²	5	5	5	5
反応時間 分	30	30	30	30
結果				
触媒活性 g-1-ヘキセン/g-Cr-時	2960	3450	445	467
液体 wt%	93.8	92.5	99.0	47.6
固体 (PE) wt%	6.2	7.5	1.0	52.4
液体中の生成物分布				
C4	2.2	1.6	4.4	7.3
C6	94.7	95.7	77.9	69.9
C8	0.4	0.4	2.3	6.2
C10	1.6	1.3	5.6	6.0
C12+	1.1	1.0	9.8	10.6
C6 純度 wt%	98.2	98.2	96.2	99.0

(注) C4:ブテン、C6:ヘキセン、C8:オクテン、C10:デセン、C12+:ドデセン以上の総称。PE:ポリエチレン。
C6 純度 = (1-ヘキセン/全ヘキセン) × 100

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物の少なくとも 3 ※

※成分からなるエチレンの三量化触媒を用いることにより、エチレンから効率よく、かつ高選択的に 1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

// C07B 61/00

識別記号

300

FI

C07B 61/00

ターマコード (参考)

300

Fターム(参考) 4G069 AA06 BA21A BA21B BA27A
BA27B BC04A BC10A BC16A
BC16B BC58A BC58B BD03A
CB47
4H006 AA02 AC21 BA02 BA05 BA09
BA14 BA31 BA32 BA36 BA47
BA81 BA85 BA95
4H039 CA19 CF10
4J028 AA01A AA02A AB00A AB01A
AC01A AC22A AC32A AC42A
AC44A AC45A BA00A BA01B
BB00A BB00B BB01B BC01B
BC06B BC09B BC18B CA07A
CA11A CA24A CA47A CA51A
CA58A